

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-153711**

(43)Date of publication of application : **15.06.1989**

(51)Int.Cl.

C08G 2/18

C08G 2/28

(21)Application number : **62-312126**

(71)Applicant : **UBE IND LTD**

(22)Date of filing : **11.12.1987**

(72)Inventor : **TAKIGAWA NAOHISA**

MIKI KENICHI

(54) STABILIZATION OF OXYMETHYLENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain in a short time the title copolymer of good thermal stability without decrease in the molecular weight, by heating a terminal-unstabilized oxymethylene copolymer and a pyrolysis stabilizer to temperatures at or higher than the melting point of said copolymer in the presence of water, alcohol etc. to eliminate the terminal-unstabilized part through decomposition.

CONSTITUTION: A composition containing (A) terminal-unstabilized oxymethylene copolymer containing a small amount of unit derived from 1,3,6-trioxocane etc. and (B) a pyrolysis stabilizer such as tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite or 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) is heated to temperatures at or higher than the melting point of the copolymer A in the presence of water and/or an alcohol (e.g. ethanol) to decompose and eliminate the terminal-unstabilized part of said copolymer, thus obtaining the objective oxymethylene copolymer of high thermal stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平1-153711

⑬ Int. Cl.⁴C 08 G 2/18
2/28

識別記号

NAQ
NAP

庁内整理番号

2102-4J
2102-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)6月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 オキシメチレン共重合体の安定化法

⑯ 特 願 昭62-312126

⑰ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑱ 発 明 者 滝 川 尚 久 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑲ 発 明 者 三 木 健 一 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

オキシメチレン共重合体の安定化法

2. 特許請求の範囲

末端未安定化オキシメチレン共重合体と熱分解安定剤との組成物を、該共重合体の融点以上の温度に加熱して、該共重合体の末端未安定部分を分解除去するに際し、加熱による分解除去を水及び/又はアルコールの存在下に行うことを特徴とするオキシメチレン共重合体の安定化法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は末端未安定化オキシメチレン共重合体を安定化する方法に関する。

(従来の技術)

ホルムアルデヒド又はその環状オリゴマーと環状ホルマールとの共重合によって、主鎖末端部にオキシメチレン単位からなる熱不安定部分を有する末端未安定化オキシメチレン共重合体を得られることは公知である。この末端未安定化オキシメ

チレン共重合体の熱不安定部分は、使用に先立って分解除去する必要がある。

上記熱不安定部分の分解除去方法としては、いくつかの方法が提案されている。特公昭53-36876号公報には、水-アルコール混合溶媒中、エチレンジアミン四酢酸金属塩の存在下に、末端未安定化オキシメチレン共重合体を加熱する方法が記載されている。また、特公昭55-45087号公報には、三価の有機燐化合物、フェノール系抗酸化剤及び金属水酸化物の存在下に、末端未安定化オキシメチレン共重合体を加熱する方法が開示されている。

(解決すべき問題点)

特公昭53-36876号公報に記載の方法は、大量の溶媒中でオキシメチレン共重合体の安定化を行うため、工業的プロセスでは安定化後に溶媒の回収及び精製を行う必要があり、そのための装置及び経費を必要とする。

特公昭55-45087号公報に開示された方法は、溶媒を使用しないので上記の方法における

ような不都合は生じることがなく、工業的プロセスとして通している。しかし、この方法においては、未安定化オキシメチレン共重合体をその融点近傍で加熱する必要があり、主鎖の切断による共重合体の分子量の低下を防止するために、できるだけ加熱処理時間を短くしながら充分な熱安定性を付与することが望まれるが、両者を同時に満足することは困難である。

(発明の目的)

本発明の目的は、熱分解安定化を短い時間で行うことができ、換言すると分子量の低下を防止することができ、かつ充分な熱安定性を付与することができる、末端未安定化オキシメチレン共重合体の安定化方法を提供することにある。

(発明の要旨)

本発明によれば、末端未安定化オキシメチレン共重合体と熱分解安定剤との組成物を、該共重合体の融点以上の温度に加熱して、該共重合体の末端未安定部分を分解除去するに際し、加熱による分解除去を水及び／又はアルコールの存在下に行

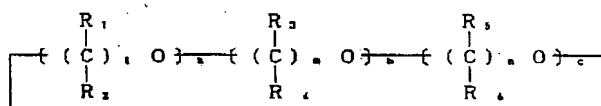
うことを特徴とするオキシメチレン共重合体の安定化法が提供される。

(発明の具体的説明)

本発明で使用される末端未安定化オキシメチレン共重合体は、オキシメチレン繰返し単位中に0.1～10モル％、好ましくは1～4モル％の環状ホルマールから誘導された単位を有し、かつその分子末端にオキシメチレンの繰返し単位からなる熱不安定部分を有する共重合体である。

上記の環状ホルマールの例としては、

一般式



で表される化合物が挙げられる。上記式において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリル基及びシクロアルキル基を示し、 a 、 b 及び c はそれぞれ1～6の整数でありかつ a 、 b 及び c の少なくとも一つは2以上の整数であり、 a 、 b 及び c はそ

3

れぞれ0又は1である。

環状ホルマールの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテン-1-オキサイド、1,3-ブタジエン-1-オキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-フェニル-1,3-ジオキサラン、2-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキセパン、2-ブチル-1,3-ジオキセパン、1,3,6-トリオキサカン、1,3,5-トリオキセパン及びポリエチレングリコールホルマールが挙げられる。

末端未安定化オキシメチレン共重合体は、公知の方法、例えば、ホルムアルデヒド又はトリオキサンと環状ホルマールとを三弗化ホウ素、そのエーテル錯体のようなルイス酸の存在下に共重合させる方法、オキシメチレン単重合体と環状ホルマールとをルイス酸の存在下に反応させる方法で調製することができる。

本発明において使用される熱分解安定剤として

4

は、ニトリロ三酢酸又はエチレンジアミン四酢酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩（安定剤(1)という）、アルカリ土類金属の水酸化物（安定剤(2)という）、フェノール系抗酸化剤（安定剤(3)という）、アミン置換トリアジン化合物及び／又はシアノグアニジン化合物（安定剤(4)という）などが挙げられる。

安定剤(1)におけるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の例としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム及びバリウムが挙げられる。安定剤(1)の具体例としては、ニトリロ三酢酸三ナトリウム、ニトリロ三酢酸三カリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム・カルシウム、ニトリロ三酢酸カリウム・バリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四カリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・カルシウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸二カルシウム、エチレンジアミン四酢酸二バリウムが挙げられる。

5

6

安定剤(2)の具体例としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び水酸化バリウムが挙げられる。

安定剤(3)の具体例としては、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、トリエチレングリコール-ビス-3-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ジステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスファ

-ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-4-イル-メチル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル-プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルジメチルアミン、及び3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-3', 5'-ジステアリル-チオトリアジルアミンが挙げられる。

安定剤(4)におけるアミン置換トリアジン化合物の具体例としては、メラミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N'-ジフェニルメラミン、N, N', N"-トリフェニルメラミン、エチレンジメラミン、メラム、メレム、グアナミン、及びベンゾグアナミンが挙げられる。また、安定剤(4)におけるシアノグアニジン化合物の具体例としては、ジシアンジアミド、1-シアノ-3-メチルグアニジン、1-シアノ-3-エチルグアニジン、及び1-シアノ-3-イソプロピルグアニジンが挙げられる。

これらの安定剤は単独で使用することもできるが、安定剤(1)と共に、安定剤(2)、安定剤(3)及び安

7

定剤(4)の少なくとも1種を併用することが好ましい。最良の結果は上記各安定剤を同時に使用した場合に得ることができる。安定剤(1)~(4)の使用量は、末端未安定化オキシメチレン共重合体100重量部当たり、それぞれ、0.001~2重量部、特に0.01~1重量部であることが好ましい。

安定剤(1)の使用量が過度に少ないと、末端未安定化オキシメチレン共重合体の末端熱不安定部分の分解に長い時間を要し、その結果共重合体の主鎖の切断が生ずるようになる。安定剤(2)、安定剤(3)又は安定剤(4)の使用量が過度に少ないと、安定化処理後のオキシメチレン共重合体の熱安定性が不十分なものとなる。

これら熱分解安定剤の使用量を過度に多くしても、より以上の効果は発現されず、経済的に不利となる。

末端未安定化オキシメチレン共重合体と熱分解安定剤との組成物を調製する方法については特に制限はなく、両者を乾式混合する方法、熱分解安定剤の溶液に共重合体を添加して混合した後に溶

8

剤を除去する方法等のそれ自体公知の方法を適宜採用することができる。

本発明においては、末端未安定化オキシメチレン共重合体と熱分解安定剤との組成物を、水及び/又はアルコールの存在下に、この共重合体の融点以上の温度に加熱して、共重合体の主鎖末端のオキシメチレン単位からなる熱不安定部分を分解除去する。

水及び/又はアルコールは、ガス状で供給してもよく、液状で供給してもよい。前者の態様としては、熱分解反応器の気相部にガス状の水及び/又はアルコールを供給する方法が挙げられ、後者の態様としては、水及び/又はアルコールを含有させた熱分解安定剤を末端未安定化オキシメチレン共重合体と混合し、この混合物を熱分解反応器に供給する方法がある。

使用されるアルコールについては特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロパノールのような炭素数1~4個の脂肪族アルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコールのような

9

10

炭素数 6～8 個の芳香族アルコールが便利に使用される。

水及び／又はアルコールの使用量は、末端未安定化オキシメチレン共重合体 100 重量部当たり 1 重量部以上、特に 10 重量部以上であることが好ましい。水及び／又はアルコールの使用量が過度に少ないと、実用上十分な熱安定性を有する安定化オキシメチレン共重合体を得ようとする、共重合体の主鎖の切断が起こって共重合体の分子量が低下する。即ち、末端未安定化オキシメチレン共重合体の主鎖末端の熱不安定部分の分解除去に長い時間を必要とし、このため熱による主鎖の切断が発生する。水及び／又はアルコールの使用量の上限については特に制限はないが、過度に多く使用しても熱分解時間がより短くなることはなく、一般には末端未安定化オキシメチレン共重合体 100 重量部当たり 100 重量部以下の水及び／又はアルコールが使用される。

加熱温度が前記下限より低いと、実用上十分な熱安定性を有するオキシメチレン共重合体を得る

ことができない。好ましい加熱温度は融点～融点より 80℃ 高い温度の範囲である。加熱温度の上限は通常 245℃ である。加熱温度が過度に高いとオキシメチレン共重合体の主鎖の切断が起こるようになる。加熱時間は加熱温度によって異なるが、通常 5～60 分である。

加熱分解装置としては、熱分解で発生するホルムアルデヒド等のガスを効率的に除去するために、溶融物の表面更新が充分にできる装置が好ましく使用される。このような装置は、例えば、特公昭 50-21514 号公報に記載されている。前述したように、水及び／又はアルコールは加熱分解装置にガス状又は液状で供給することができるが、ガス状で供給した場合はこれを分解ガスの搬送ガスとして使用することができ、液状で供給した場合は、分解ガスの搬送用に窒素ガス等を流通させることが望ましい。

(実施例)

以下に実施例及び比較例を示す。

オキシメチレン共重合体の極限粘度は、2%の

1 1

α-ピネンを含有する p-クロロフェノールを溶媒として 80℃ で測定した。A₅₂₂ は 222℃ の空気雰囲気中での安定化オキシメチレン共重合体の重量減少率 (%/分) である。以下において「部」はすべて「重量部」を示す。

実施例 1 及び 2

1, 3, 6-トリオキソカンから誘導された単位を 1.58 モル% 含有し、極限粘度が 1.43 dl/g である末端未安定化オキシメチレン共重合体 100 部と第 1 表に記載の熱分解安定剤を粉末状態で混合し、混合粉末を二軸攪拌反応器に仕込んだ。上記反応器の入口側から水蒸気を流通させながら 200℃ に加熱し、反応器の出口側を減圧して分解ガスを強制排気しながら、所定時間処理した。

得られた安定化オキシメチレン共重合体の色調はいずれも白色であった。安定化共重合体の物性を第 1 表に示す。

実施例 3

第 1 表に記載の熱分解安定剤を水に侵漬して攪

1 2

拌し、得られた混合物を実施例 1 における同一の末端未安定化オキシメチレン共重合体に配合し、ついで減圧乾燥した。配合物を実施例 1 で使用した反応器に仕込み、入口側から窒素ガスを流通させながら 200℃ に加熱し、反応器の出口側を減圧して分解ガスを強制排気しながら、所定時間処理した。

得られた安定化オキシメチレン共重合体の色調は白色であった。安定化共重合体の物性を第 1 表に示す。

実施例 4

水に代えてエタノールを使用した以外は実施例 3 と同様の方法を繰り返した。得られた安定化オキシメチレン共重合体の色調は白色であった。安定化共重合体の物性を第 1 表に示す。

比較例 1

水蒸気に代えて窒素ガスを使用した以外は実施例 1 と同様の方法を繰り返した。得られた安定化オキシメチレン共重合体の色調は白色であった。安定化共重合体の物性を第 1 表に示す。

1 3

1 4

比較例 2

加熱時間を60分に変えた以外は比較例1と同様の方法を繰り返した。得られた安定化オキシメチレン共重合体の色調は白色であった。安定化共重合体の物性を第1表に示す。

(発明の効果)

第1表からわかるように、本発明によれば短い時間で末端未安定化オキシメチレン共重合体の末端熱不安定部分が分解除去され、得られる安定化オキシメチレン共重合体の熱安定性が優れている。これに対して、公知の方法によると、上記熱不安定部分の分解除去に長時間を要し、得られる安定化共重合体の分子量が低下すると共に熱安定性も不十分である。

第1表

	添加剤					加熱時間 (分)	安定化物性	
	NTA3Na (%)	EDTA2Na-Ca (%)	Ca(OH) ₂ (%)	TBPP (%)	AO (%)		ΔZ22 (%/分)	[η] (dl/g)
実施例1	0.3	—	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—
実施例2	—	0.5	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—
実施例3	0.3	—	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—
実施例4	0.3	—	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—
比較例1	0.3	—	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—
比較例2	0.3	—	0.2	0.7	0.4	0.1	—	—

(注) NTA3Na : ニトリロ三ナトリウム

EDTA2Na-Ca : エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・カルシウム

TBPP : トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

AO : 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)

THIS PAGE BLANK (USPTO)